

**(54) REVERSIBLE, THERMALLY SENSITIVE RECORDING MATERIAL**

(11) 3-2089 (A) (43) 8.1.1991 (19) JP

(21) Appl. No. 64-140109 (22) 31.5.1989

(71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHIKO HOTTA(2)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> B41M5/26

**PURPOSE:** To form a reversible, thermally sensitive recording material capable of high image storage by providing a thermally sensitive layer in which specific amounts of higher aliphatic acid with 16C or more and aliphatic saturated dicarboxylic acid are dispersed, on a support.

**CONSTITUTION:** At least, one type of higher aliphatic acid with 16C or more is added to, at least, one type of aliphatic saturated acid with 20C or more at a weight ratio of 95:5 to 50:50 to prepare an organic low molecular material. Two components such as resin material and the organic low molecular material are dissolved to prepare an application liquid, and this liquid is applied to the surface of a support such as plastic film or sheet glass. Then the applied liquid is dried to form a thermally sensitive layer. Thus a reversible, thermally sensitive recording material is obtained. The resin material is, for example, polyvinyl chloride, and the preferable blending weight ratio of the organic low molecular material and the resin material in the thermally sensitive layer is 2:1 to 1:16.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-2089

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月8日

B 41 M 5/26

6956-2H B 41 M 5/18 1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 可逆性感熱記録材料

⑯ 特 願 平1-140109

⑰ 出 願 平1(1989)5月31日

⑱ 発 明 者 堀 田 吉 彦 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 丸 山 勝 次 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑱ 発 明 者 川 口 誠 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
 ⑲ 出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 池浦 敏明 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

可逆性感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とし温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を有する可逆性感熱記録材料において、前記有機低分子物質として炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と炭素数20以上の脂肪族飽和ジカルボン酸の少なくとも1種とを95:5-50:50の重量比で用いたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は可逆性感熱記録材料に関し、詳しくは、温度による感熱層の可逆的な透明度変化を利用して画像形成及び消去を行なう可逆性感熱記録材料に関する。

〔従来技術〕

可逆性感熱記録材料については多くが提案され

ており、例えばその代表的なものとしては、塩化ビニル系樹脂のような樹脂母材中に高級脂肪酸のような有機低分子物質を分散した感熱層を有する可逆性感熱記録材料が知らされている(特開昭54-119377号、同55-154198号などの公報)。この種の記録材料による画像形成及び消去は温度による感熱層の可逆的な透明度変化を利用したものであるが、不透明部が透明化する温度範囲の幅が2-4℃と狭いという欠点があった。このため、少なくとも一部が不透明な記録材料全体を透明化したり、あるいは、全体が不透明な記録材料に透明画像を形成する際、温度制御が困難であった。

そのため、こうした点を配慮して、本発明者らは、先に、特開昭63-39378号公報、特開昭63-130380号公報等において、ある種の有機低分子物質及びその有機低分子物質と共融しやすい物質を用いることにより、透明化する温度巾を拡大できることを示した。しかし、これらは、透明化する温度を低温域に拡大させているため、50-60℃の環境下で画像が時として消えてしまうという不都合

な現象が認められた。

〔発明が解決しようとする課題〕

こうした実情を配慮し、本発明者らは、先に融点の高い脂肪族ジカルボン酸等を用いることにより透明化温度を高温域に拡大させることが可能であることを見出し、これを先に提案した。

これにより透明化温度域を広げることができかつ画像の保存性を向上させることができたが、感熱層を保護すること等を意図して感熱層上に保護層などを積層した場合に積層しない場合とすれば透明性が劣化するという欠点があった。

本発明は上記のごとき不都合・欠点を解消し、高コントラストで加熱制御が容易で、しかも、画像の保存性に優れた可逆性感熱記録材料の提供を目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とし温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を有する可逆性感熱記録材料において、前記有機低分子物質とし

の大きな粒子で構成されており、片側から入射した光は散乱されることなく、反対側に透過するため透明に見えること、また、(b)白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶が集めた多結晶で構成され、個々の結晶の結晶軸がいろいろな方向を向いているため片側から入射した光は有機低分子物質粒子の結晶の界面で何度も屈折し、散乱されるため白く見えること、等に由来している。

第1図(熱による透明度の変化を表わしている)において、樹脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とする感熱体は例えば $T_1$ 以下の常温では白濁不透明状態にある。これを $T_1$ ～ $T_2$ 間の温度に加熱すると透明になり、この状態で再び $T_1$ 以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度 $T_1$ ～ $T_2$ から $T_2$ 以下に至るまでに有機低分子物質が半溶融状態を経て多結晶から単結晶へと結晶が成長するためと考えられる。更に $T_2$ 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次にこの温

度で炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と、炭素数20以上の脂肪族飽和ジカルボン酸の少なくとも1種とを95:5-50:50の重量比で用いたことを特徴としている。

ちなみに、本発明の記録材料は、透明度変化を利用して画像形成及び消去を行なうものであるが、本発明者らは特定成分の組合せにより、感熱層の透明化温度を従来よりも高くかつその温度範囲を拡大することができ、また、感熱層上に保護層などを積層した場合に透明性の劣化を防ぐことができることを確めた。本発明はこれに基づいてなされたものである。

以下に、本発明を図面(第1図)に従いながらさらに詳細に説明するが、本発明の可逆性感熱記録材料は、前記のごとき透明度変化(透明状態、白濁不透明状態)を利用しており、この透明状態と白濁不透明状態との違いは次のように推測される。

すなわち、(a)透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質

度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 $T_2$ 以上で有機低分子物質が溶融後、冷却されることにより多結晶が析出するためであると考えられる。なお、この不透明状態のものを $T_2$ ～ $T_1$ 間の温度に加熱した後、常温、即ち $T_1$ 以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との間の状態をとることができる。また、前記常温で透明になったものも再び $T_2$ 以上の温度に加熱し、常温に戻せば、再び白濁不透明状態に戻る。即ち、常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間状態をとることができる。

従って、熱を選択的に与えることにより感熱体を選択的に加熱し、透明地に白濁画像、白濁に透明画像を形成することができ、その変化は何回も繰り返すことが可能である。そして、このような感熱体の背面に着色シートを配置すれば、白地に着色シートの色の画像または着色シートの色の地に白色の画像を形成することができる。また、オーバーヘッドプロジェクターなどで投影すれば、白濁部は暗部になり、透明部は光が透過しスクリ

ーン上では明部となる。

かかる画像形成及び消去をもたらす本発明記録材料にあって、感熱層の透明化温度が高くかつ拡大でき、更には、感熱層上に保護層を積層した場合でも透明性の劣化が防止できるのは、感熱層に有機低分子物質として炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と、この高級脂肪酸よりも融点が高く、かつ、溶剤に溶解しにくい炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸の少なくとも1種とも混合使用したので、これら有機低分子物質が加熱された時に共融する温度が高級脂肪酸単独の場合に比べ高くなるためと、炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸が炭素数18以下のものに比べ感熱層上に積層する保護層などの塗布液の溶剤に溶解しにくいことから炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸が表面へ放出しないためであると考えられる。

本発明の感熱記録材料を作るには一般に(1)樹脂母材及び有機低分子物質の2成分を溶解した溶液、又は(2)樹脂母材の溶液(溶剤としては有機低

分子物質のうちの少なくとも1種を溶解しないものを用いる)に有機低分子物質を微粒子状に分散した分散液をプラスチックフィルム、ガラス板、金属板等の支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成することにより作られる。感熱層形成用溶剤としては、母材及び有機低分子物質の種類によって種々選択できるが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお、分散液を使用した場合はもちろんであるが、溶液を使用した場合も得られる感熱層中では有機低分子物質は微粒子として析出し、分散状態で存在する。

感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。このような樹脂としてはポリ塩化ビニル;塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアル

コール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体;ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体;ポリエステル;ポリアミド;ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート-メタクリレート共重合体;シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

一方、有機低分子物質は第1図の温度 $T_0$ ~ $T_1$ を選定することに応じて適宜選択すればよい。このような有機低分子物質としては炭素数16以上の高級脂肪酸の少なくとも1種と炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸及びその誘導体の少なくとも1種との混合物が用いられる。

炭素数16以上の高級脂肪酸の具体例としては、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸、ヘンエイコサン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、セ

ロチン酸、ヘプタコサン酸、モンタン酸、ノナコサン酸、メリシン酸、2-ヘキサデセン酸、トランス-3-ヘキサデセン酸、2-ヘプタデセン酸、トランス-2-オクタデトセン酸、シス-2-オクタデセン酸、トランス-4-オクタデセン酸、シス-6-オクタデセン酸、エライジン酸、トランス-11-オクタデセン酸、トランス-11-エイコセン酸、エルカ酸、ブラシン酸、セラコレイン酸、トランス-セラコレイン酸、トランス-8, トランス-10-オクタデカジエン酸、リノエライジン酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、プソイドエレオステアリン酸、12,20-ヘンエイコサジエン酸等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸としては一般式 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ( $n \geq 20$ )で示されるもので下記表-1に示す化合物が例示できる。

表-1

Cの数	名 称	分子式
20	エイコサン二酸	$(CH_2)_{18}(COOH)_2$
21	ヘンエイコサン二酸	$(CH_2)_{19}(COOH)_2$
22	ドコサン二酸	$(CH_2)_{20}(COOH)_2$
23	トリコサン二酸	$(CH_2)_{21}(COOH)_2$
24	テトラコサン二酸	$(CH_2)_{22}(COOH)_2$
25	ペンタコサン二酸	$(CH_2)_{23}(COOH)_2$
26	ヘキサコサン二酸	$(CH_2)_{24}(COOH)_2$

高級脂肪酸と脂肪酸塩とジカルボン酸の割合は重量比で95:5-50:50の範囲が好ましい。

また、感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は重量比で2:1-1:16程度が好ましく、1:1-1:3が更に好ましい。母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を母材中に保持した膜の形成が困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないため、不透明化が困難になる。

ール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル等が挙げられる。

なお、有機低分子物質とこれら添加物との割合は重量比で1:0.01-1:0.8程度が好ましい。

感熱層上に積層する保護層などの材料としては、シリコーン系ゴム、シリコーン樹脂(特開昭63-221087号公報に記載)、ポリシロキサングラフトポリマー(特開昭62-152550号に記載)微細粒子と樹脂を用いたものやポリアミド樹脂等が挙げられる。いずれの場合も、塗布時に溶剤を用いるが、その溶剤は、感熱層の樹脂ならびに有機低分子物質を溶解しにくいほうが望ましい。

感熱層の樹脂及び有機低分子物質を溶解しにくい溶剤としてはn-ヘキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、特にアルコール系の溶剤がコスト面から望ましい。

#### 〔実施例〕

本発明を実施例により更に詳しく説明するが、

感熱層の厚さは一般に1-30 $\mu$ mである。これ以上厚いと熱感度が落ち、これより少ないとコントラストが低下する。

感熱層には以上のような成分の他、繰り返し加熱と行なった際の透明化温度巾の維持のために下記のような添加物を加えることができる。

一般に可塑剤として用いられているリン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-n-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコール-2-エチルブチラート、アセチルリシノ

本発明はこれに限定されるものではない。なお、ここでの部は重量基準である。

#### 実施例1

ベヘン酸	95部
エイコサン二酸	5部
塩化ビニル-酢酸ビニル	
共重合体	250部
フタル酸ジ(2-エチル-ヘキシル)	30部
テトラヒドロフラン	2000部

よりなる溶液をA&B蒸着した約50 $\mu$ m厚のポリエステルフィルム(東レ社製メタルミー)上にワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約5 $\mu$ m厚の感熱層を設けた。その上に

ポリアミド樹脂(東レ社製CN8000)	10部
メチルアルコール	90部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約1 $\mu$ m厚の中間層を設けた。

更にその上に、ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂の酢酸ブチル溶液(大日本インキ化学社製ユニディック 17-824-9)をワイヤーバーで塗

布し加熱乾燥して80V/cmの紫外線ランプで紫外線を5秒間照射して約2 $\mu$ m厚のオーバーコート層を設け、可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例2

ベヘン酸を80部とし、また、エイコサン二酸を20部とした以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例3

ベヘン酸を50部とし、また、エイコサン二酸を50部とした以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例4

ステアリン酸	95部
ドコサン二酸	5部
飽和ポリエステル樹脂	250部
フタル酸ジ-n-ブチル	30部
テトラヒドロフラン	1500部

よりなる溶液をA2蒸着を約50 $\mu$ m厚のポリエステルフィルム(東レ社製メタルミー)上にワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約5 $\mu$ m厚の感熱層を設

け、それ以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例8

リグノセリン酸を80部とし、また、テトラコサン二酸を20部とした以外は実施例7と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例9

リグノセリン酸を50部とし、また、テトラコサン二酸を50部とした以外は実施例7と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例1

ベヘン酸を98部とし、また、エイコサン二酸を2部とした以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例2

ベヘン酸を40部とし、また、エイコサン二酸を60部とした以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例3

ステアリン酸を98部とし、また、ドコサン二酸

け、それ以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例5

ステアリン酸を80部とし、また、ドコサン二酸を20部とした以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例6

ステアリン酸を50部とし、また、ドコサン二酸を50部とした以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 実施例7

リグノセリン酸	95部
テトラコサン二酸	5部
塩化ビニル-酢酸ビニル-リン酸 エステル共重合体(電気化学工業社製 デンカビニール #1000P)	250部
フタル酸ジ-n-ヘプチル	30部
テトラヒドロフラン	1500部

よりなる溶液をA2蒸着を約50 $\mu$ m厚のポリエステルフィルム(東レ社製メタルミー)上にワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約5 $\mu$ m厚の感熱層を設

を2部とした以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例4

ステアリン酸を40部とし、また、ドコサン二酸を60部とした以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例5

リグノセリン酸を98部とし、また、テトラコサン二酸を2部とした以外は実施例7と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例6

リグノセリン酸を40部とし、また、テトラコサン二酸を60部とした以外は実施例7と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例7

エイコサン二酸をオクタデカン二酸とした以外は実施例2と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

## 比較例8

ドコサン二酸すべてをドデカン二酸とした以外

表 - 2

	透明化温度 範囲(℃)	透明化 温度巾(℃)	最大透明 濃度	最大白濁 濃度
実施例1	71-77	7	1.77	0.31
実施例2	70-83	14	1.78	0.34
実施例3	73-92	20	1.80	0.40
実施例4	63-69	7	1.80	0.33
実施例5	62-72	11	1.80	0.34
実施例6	65-80	16	1.81	0.41
実施例7	76-81	6	1.82	0.34
実施例8	76-84	9	1.83	0.35
実施例9	77-90	14	1.83	0.42
比較例1	74-77	4	1.77	0.30
比較例2	*	—	—	—
比較例3	64-66	3	1.76	0.29
比較例4	*	—	—	—
比較例5	77-79	3	1.77	0.30
比較例6	*	—	—	—
比較例7	71-78	8	1.38	0.34
比較例8	69-74	6	1.12	0.33

\* 感熱層中の材料が溶解しないため、均一な膜ができず。

(発明の効果)

実施例の記載から明らかなように、本発明の可逆性感熱記録材料は有機低分子物質として、炭素

は実施例5と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

なお、以上のようにして得られた記録材料(実施例1-9、比較例1-8)はいずれも白色不透明であった。

これらの記録材料を65℃から1℃きざみに120℃まで加熱後、室温まで冷却し、これをマグベス濃度計RD514で反射濃度を測定した。この際、反射濃度が1.0を超えた時の温度を透明化温度とし、その範囲と巾を示した。また、最大透明濃度と最大白濁濃度との結果を表-2に示す。

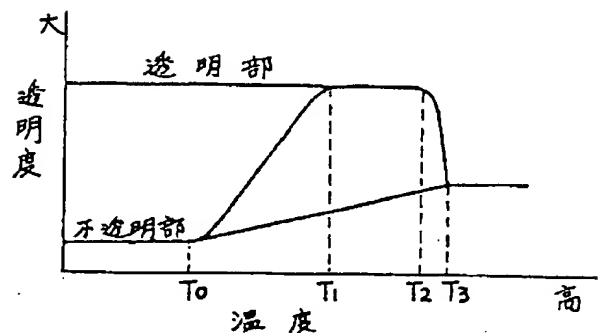
(以下余白)

数16以上の高級脂肪酸と炭素数20以上の脂肪酸飽和ジカルボン酸とを用いたので、透明化温度範囲が高温となり、かつ、透明化温度巾も広がった。加えて、溶剤にも溶けにくくなったので、画像の保存性が向上し、記録層全体を透明化する場合に温度制御が容易になり、感熱層上に積層しても溶剤による析出が少なくなるという効果がもたらされる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る可逆性感熱記録材料の熱による透明度の変化を説明するための図である。

第 1 図



特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 弁理士 池 浦 敏 明  
(ほか1名)